

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/889971

PC/EP 00/00200

REC'D 14 FEB 2000

WIPO

PCT

EP 00/280

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月 4日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第157509号

出願人

Applicant(s):

アヴェンティス・リサーチ・ウント・テクノロジーズ・ゲー
エムペーハー・ウント・コー・カーゲー

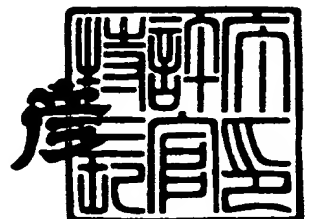
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3086164

【書類名】 特許願

【整理番号】 990437

【提出日】 平成11年 6月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市通町 2 4 番地 9 アミティ筋野 4 0 1 号

【氏名】 山本 哲

【特許出願人】

【識別番号】 599001415

【氏名又は名称】 アヴェンティス・リサーチ・ウント・テクノロジーズ・
ゲーエムベーハー・ウント・コー・カーゲー

【代理人】

【識別番号】 100089705

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2
0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 社本 一夫

【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

【識別番号】 100071124

【弁理士】

【氏名又は名称】 今井 庄亮

【選任した代理人】

【識別番号】 100076691

【弁理士】

【氏名又は名称】 増井 忠武

【選任した代理人】

【識別番号】 100075236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗田 忠彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100075270

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100109265

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 誠

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 18090号

【出願日】 平成11年 1月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903096

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 架橋高分子膜の製造方法及び燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繰り返し単位中にアミノ基を含む塩基性ポリマーと架橋剤と溶媒とを含む液媒体を得る工程と、

前記液媒体を膜状に成形して、成形膜を得る工程と、

前記成形膜中の前記架橋剤を前記塩基性ポリマーに架橋させる工程と、を有することを特徴とする架橋高分子膜の製造方法。

【請求項 2】 前記架橋剤が、その分子内に、2 以上のエポキシ基又はイソシアナート基を有する請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記液媒体が、前記塩基性ポリマーのユニット当たり、0.001 モル～0.8 モルの前記架橋剤を含む請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 前記塩基性ポリマーが、ポリベンゾイミダゾール(polybenzimidazoles)、ポリイミダゾール、ポリビニルイミダゾール又はポリベンゾビスイミダゾールである請求項 1、2 又は 3 に記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項 5】 プロトン伝導性を付与するため、強酸を前記塩基性ポリマーに含浸させる工程を更に有する請求項 1 に記載の架橋高分子膜の製造方法。

【請求項 6】 前記塩基性ポリマーが前記繰り返し単位中に強酸基を有する請求項 1 に記載の架橋高分子膜の製造方法。

【請求項 7】 複数の単セルを有する燃料電池であって、前記単セルの各々が、請求項 5 又は 6 に記載の方法で得られた架橋高分子膜と、前記架橋高分子膜を挟む一対の電極を有する燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、架橋高分子膜の製造方法及び燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

電池は、電解質と、電解質に隔てられた一対の電極を有する。そして、燃料電

池の場合には、一方の電極には、燃料（例えば、水素）が供給され、他方の電極には、酸化剤（例えば、酸素）が供給され、これにより、燃料の酸化に伴う化学エネルギーを電気エネルギーに変換する。電解質は、水素イオン、即ち、プロトンを通す一方、反応ガス（水素及び酸素）を通さないことを目的とするものである。典型的には、燃料電池は、複数の単セルを有しており、単セルの各々が、電解質と、電解質に隔てられた一对の電極を有する。

【0003】

燃料電池の電解質としては、高分子電解質膜等の固体、リン酸等の液体が用いられる。ここで、近年、燃料電池の電解質として、高分子電解質膜が注目されており、高分子電解質膜の材料としては、例えば、ペルフルオロスルホン酸ポリマー、並びに、塩基性ポリマーと強酸との複合体が用いられる。

【0004】

ペルフルオロ酸ポリマーは、典型的には、ペルフルオロカーボン骨格（例えば、テトラフルオロエチレンと、トリフルオロビニルとの共重合体）にスルホン酸基を有する側鎖（例えば、スルホン酸基がペルフルオロアルキレン基に結合した側鎖）が結合した構造を有する。スルホン酸基は、水素イオンを解離してアニオンとなることができることから、プロトン導電性を示す。

【0005】

塩基性ポリマーと強酸との複合体からなる高分子電解質膜も開発されている。

国際公開WO96/13872及びそれに対応する米国特許5,525,436号には、ポリベンゾイミダゾール等の塩基性ポリマーをリン酸、硫酸等の強酸に浸漬することにより、プロトン伝導性の高分子電解質膜を得る方法が開示されている。かかる高分子電解質膜を用いた燃料電池は、100℃以上で運転できるという利点がある。

【0006】

また、J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No.7 1995, ppL121-L123にはポリベンゾイミダゾールを1Mリン酸に少なくとも16時間浸漬させることにより、ポリベンゾイミダゾールの1ユニットあたり5分子のリン酸を含浸することが記載されている。

【0007】

更に、国際公開WO97/37396及びそれに対応する米国特許第5,716,727号には、ポリベンゾイミダゾールをトリフルオロ酢酸に溶解した溶液を得て、次いで、その溶液にリン酸を添加し、その後、溶媒を除去することにより、高分子電解質膜を得る方法が記載されている。

【0008】

WO96/13872、J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No.7 1995, ppL121-L123及びWO97/37396の全ての開示は本明細書に援用される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

塩基性ポリマーそのものが十分に機械強度を持っている場合であっても、塩基性ポリマーに強酸を含浸させて、プロトン伝導性を付与したときには、機械強度が低下し不十分であることがあった。そこで、塩基性ポリマーと強酸との複合体を燃料電池等の電解質膜として用いるためには、塩基性ポリマーの機械強度を更に向上することが求められていた。

【0010】

また、米国特許第5,599,639号には、ポリベンゾイミダゾール等の塩基性ポリマーにアルキレン基等のリンカーを介してスルホン酸基を導入した塩基性ポリマーが記載されている。そして、かかる塩基性ポリマーを燃料電池の電解質膜として用いるためには、塩基性ポリマー中に水を取り込ませることにより、プロトン導電性を付与することが求められる。

【0011】

しかし、この塩基性ポリマーを水中に浸すと、塩基性ポリマーが膨潤し、十分な機械強度が得られないことがあった。なお、米国特許第5,599,639号の全ての開示は本明細書に援用される。

【0012】

本発明者らは、塩基性ポリマーを膜状に成形した後に、外部の架橋剤と反応させることにより、機械強度を向上することを試みた。しかし、ゲルないし固体状態の塩基性ポリマーと外部の架橋剤とでは反応が円滑に進行しなかった。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決すべく、塩基性ポリマーを膜状に成形した後に、架橋反応を進行させることにより完成した。

【0014】

即ち、本発明によれば、繰り返し単位中にアミノ基を含む塩基性ポリマーと架橋剤と溶媒とを含む液媒体を得る工程と、前記液媒体を膜状に成形して、成形膜を得る工程と、前記成形膜中の前記架橋剤を前記塩基性ポリマーに架橋させる工程と、を有することを特徴とする架橋高分子膜の製造方法が提供される。

【0015】

本発明において、前記架橋剤が、その分子内に、2以上のエポキシ基又はイソシアナート基を有することが好ましい。

また、前記液媒体が、前記塩基性ポリマーのユニット当たり、0.001モル～0.8モルの前記架橋剤を含むことが好ましい。

【0016】

さらに、前記塩基性ポリマーが、ポリベンゾイミダゾール(polybenzimidazoles)、ポリイミダゾール、ポリビニルイミダゾール又はポリベンゾビスイミダゾールであることが好ましい。

【0017】

更にまた、プロトン伝導性を付与するため、強酸を前記塩基性ポリマーに含浸させる工程を更に有することが好ましい。液媒体の状態が強酸を含浸させてもよいし、成形後加熱前に強酸を含浸させてもよいし、加熱後に強酸を含浸させてもよい。

【0018】

あるいは、前記塩基性ポリマーが前記繰り返し単位中に強酸基を有することが好ましい。強酸基の存在により、プロトン導電性を付与することができる。

本発明において、複数の単セルを有する燃料電池であって、前記単セルの各々が、上記方法で得られた架橋高分子膜と、前記架橋高分子膜を挟む一対の電極を有する燃料電池が提供される。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明では、まず、所定の塩基性ポリマーと架橋剤と溶媒とを含む液媒体を得る。典型的には、塩基性ポリマーを溶媒に溶解させて溶液を得て、次いで、架橋剤を溶液に添加、混合する。

【0020】

塩基性ポリマーとしては、繰り返し単位中にアミノ基を含む塩基性ポリマーが用いられる。繰り返し単位中にアミノ基が存在することにより、ポリマーが塩基性になり、また、そのアミノ基が架橋剤と反応することができる。架橋剤との反応性に鑑み、繰り返し単位中のアミノ基は、1級アミノ基又は2級アミノ基であることが好ましい。

【0021】

塩基性ポリマーの繰り返し単位中には、少なくとも一つの窒素原子を含む芳香環が含まれていることが好ましい。この芳香環は、1～3個の窒素原子を含む5員環又は6員環であることが好ましく、他の環、特に、芳香環と縮合していてもよい。

【0022】

塩基性ポリマーは、溶媒に可溶であることが好ましく、具体的には、1重量%以上溶解するものが好ましく、2重量%以上溶解するものが好ましい。これにより、気孔等を生成することなく、均一な成形膜を形成し易くなる。

【0023】

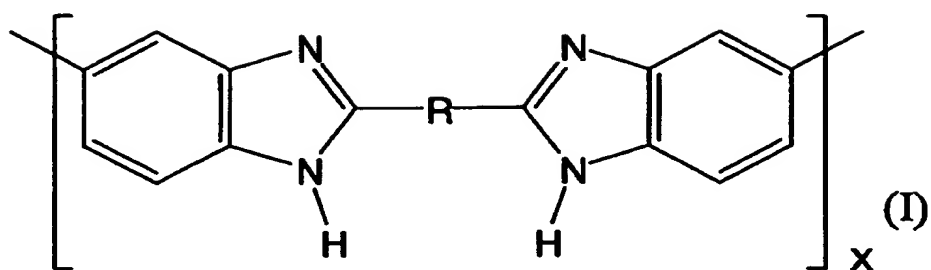
本発明で用いられる塩基性ポリマーとしては、例えば、ポリベンゾイミダゾール(polybenzimidazoles)、ポリイミダゾール、ポリビニルイミダゾール又はポリベンゾビスイミダゾール等が挙げられ、これらの中では、ポリベンゾイミダゾールが好ましい。

【0024】

ポリベンゾイミダゾールとしては、例えば、下記式に示されるものが好ましく用いられる。

【0025】

【化 1】

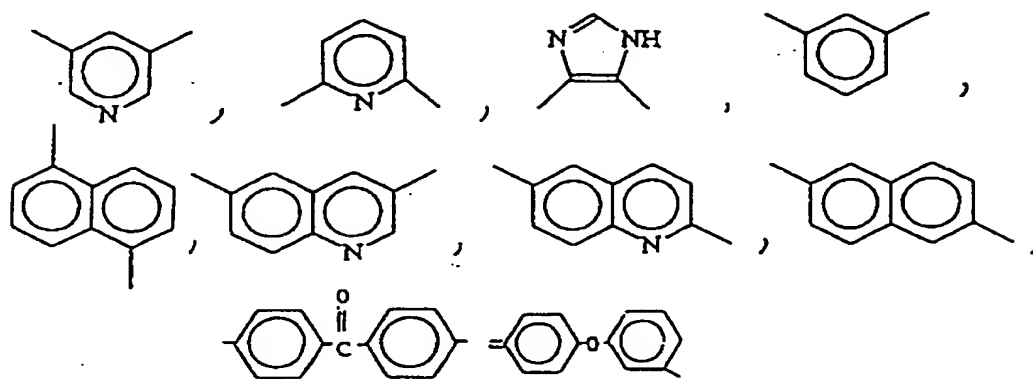


【0026】

ここで、Rは、アルキレン基、ペルフルオロアルキレン基、又は、下記の置換基を意味する。

【0027】

【化 2】



【0028】

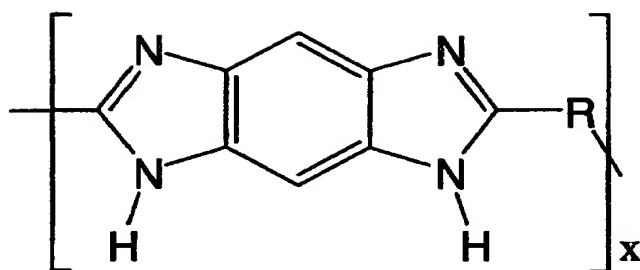
Rであってもよい、アルキレン基、ペルフルオロアルキレン基は、それぞれ、1～10個の炭素原子を有することが好ましく、1～6個の炭素原子を有することが更に好ましい。

【0029】

また、塩基性ポリマーとして、下記式に示されるポリベンゾビスイミダゾールを用いても良い。

【0030】

【化 3】



【0031】

式中、Rは、前記の意味を有する。

これらのポリベンゾイミダゾール又はポリベンゾビスイミダゾールのアミノ基には、リンカーを介してスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、リン酸モノエステル基 ($-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$) 等の強酸基が導入されていてもよい。

【0032】

リンカーとしては、上述したRを用いることができる。また、リンカーとしては、例えば、フッ素原子で置換されていてもよく、かつ、酸素原子 ($-\text{O}-$) 又は式 $-\text{N}(\text{R}^2)-$ で示される基で中断されていてもよい、1～20個の炭素原子を有する、直鎖または分枝状の炭化水素基が挙げられる(式中、 R^2 は、水素原子又は1～6個の炭素原子を有する低級アルキル基を意味する。)。炭化水素基としては、1～20個の炭素原子を有し、酸素原子又はフェニレン基等のアリーレン基で中断されていてもよく、分枝を有していてもよい低級アルキレン基；低級アルキル基、低級アルコキシ基、スルホン酸基、アミノ基、フッ素原子等により置換されていてもよい、フェニレン基等のアリーレン基、を好ましく用いることができる。また、式 $-(\text{CR}^3\text{R}^4)_p-\text{O}-(\text{CR}^5\text{R}^6)_q-$ (式中、 p 及び q は、それぞれ独立して、1～10の整数を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立して、同一又は異なって、水素原子；フッ素原子；1～6個の炭素原子を有する、低級アルキル基若しくは低級アルコキシ基；低級アルキル基、低級アルコキシ基、スルホン酸基、アミノ基、フッ素原子等により置換されていてもよい、フェニル基等のアリール基；又はスルホン酸基、リン酸モノエステル基等の強酸基を示し、水素原子、フッ素原子又は1～6個の炭素原子を有する低級アル

キル基を示すことが好ましい。) をリンカーとして用いることもできる。

【0033】

例えば、ポリベンゾイミダゾール又はポリベンゾビスイミダゾールには、式、 $\text{>N-(CR}^3\text{R}^4\text{)}_r\text{-SO}_3\text{H}$ で示される基(式中、Nは、ポリベンゾイミダゾール又はポリベンゾビスイミダゾールのイミダゾール環中の窒素原子を意味する。rは、1~20の整数を意味し、2~10が好ましい。R³及びR⁴は、前記の意味を有する。)が導入されていてもよい。

【0034】

塩基性ポリマーの窒素原子にリンカーを介してスルホン酸基等の強酸基が導入された場合には、全ての窒素原子にリンカー及び強酸基が導入される必要はない。一部の窒素原子について窒素原子及び強酸基が導入され、他の窒素原子には水素原子が結合したままであってもよい。このように水素原子と結合した窒素原子が残存している場合には、この窒素原子が架橋剤と反応することができるので、好ましい。

【0035】

例えば、塩基性ポリマーの窒素原子、例えば、イミダゾール環の窒素原子の5~85%にリンカー及び強酸基が導入されてもよく、特に、10~75%にリンカー及び強酸基が導入されてもよく、更に特に、15~40%にリンカー及び強酸基が導入されてもよい。

【0036】

塩基性ポリマー溶液中でスルトン(sultone)と反応させることにより、塩基性ポリマーをスルホン化又はスルホアルキル化することができる。この反応では、例えば、1~30重量%の塩基性ポリマー溶液を用いることができ、特に、5~20重量%の塩基性ポリマー溶液を用いることができる。スルホン化又はスルホアルキル化反応の溶媒としては、下記に説明する液媒体に用いる溶媒を好ましく、用いることができる。

【0037】

この反応は、例えば、米国特許第5,599,639号、米国特許第4,814,399号、Ahmed Mstafa, Chemical Review, pp.195-223(1954)に記載され

ており、これらの文献は、本願に援用される。

【0038】

液媒体に用いる溶媒としては、架橋剤と反応しないものが好ましい。溶媒としては、有機溶媒が好ましく、特に、極性を有する有機溶媒が好ましい。有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン；N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の低級アミド；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。また、これらの溶媒の混合物であってもよい。

【0039】

「液媒体」は、溶液、懸濁液の何れでもよい。溶液の場合には、塩基性ポリマーが、溶媒に溶解している。懸濁液の場合には、分散相である塩基性ポリマーからなる粒子が、連続相たる溶媒に分散している。また、液媒体は、スラリー、ペーストであってもよい。

【0040】

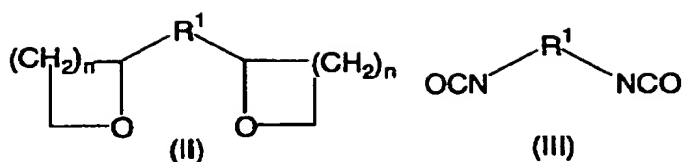
架橋剤は、アミノ基と反応する官能基を有する化合物であれば制限がない。架橋剤は、その分子内にアミノ基と反応する2以上の官能基を有することが好ましく、典型的には有機化合物である。このような官能基としては、エポキシ基、イソシアナート基が挙げられる。ただし、架橋剤の分子内にエポキシ基とイソシアナート基が存在する場合には、互いに反応するので、好ましくない。

【0041】

2以上のエポキシ基を有する有機化合物及び2以上のイソシアナート基を有する有機化合物としては、例えば、式(II)に示されるエポキシ化合物及び式(III)に示される有機化合物を用いることができる。なお、式(II)で示されるエポキシ化合物のエポキシ基の水素原子が、ニトロ基、低級アルキル基等で置換されていてもよい。

【0042】

【化 4】



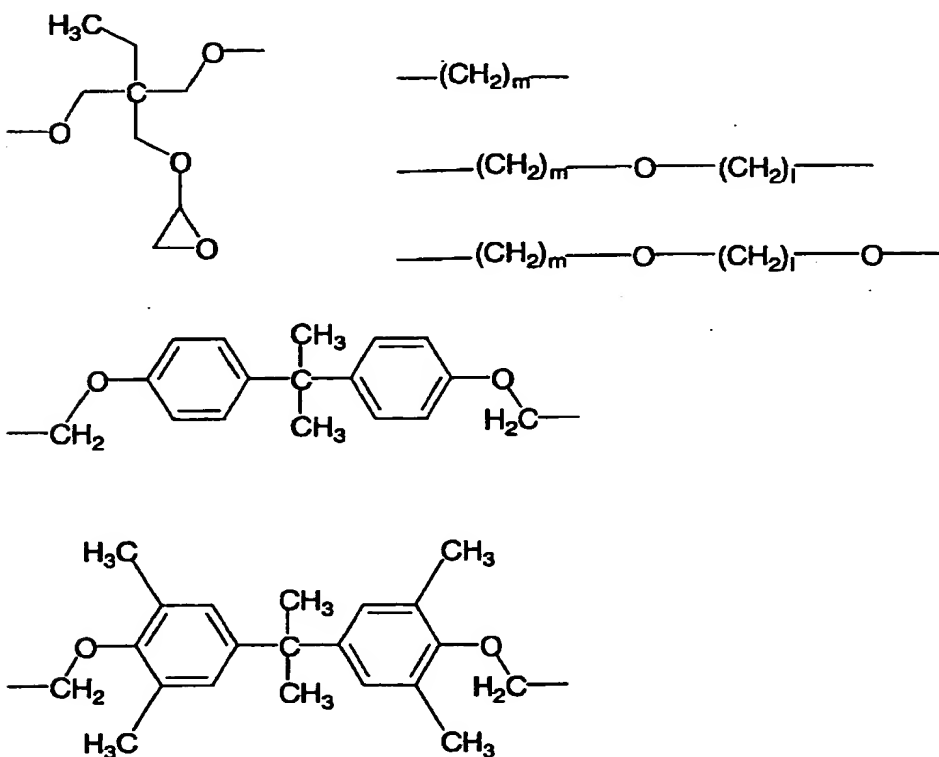
【0043】

(式中、 R^1 は、炭化水素基であり、例えば、ニトロ基、酸素原子、エポキシ基、又はアリール基で置換されていてもよい、直鎖又は分枝状低級アルキレン基、及び、ニトロ基、酸素原子、エポキシ基又はアリール基で置換されていてもよい直鎖又は分枝状低級アルコキシ基を含む。アリール基としては、フェニル基、ナフタレニル基、インデニル基等が挙げられる。 n は、0又は1の整数であり、0であることが好ましい。)

R^1 としては、例えば、下記に示す基が挙げられる。

【0044】

【化 5】



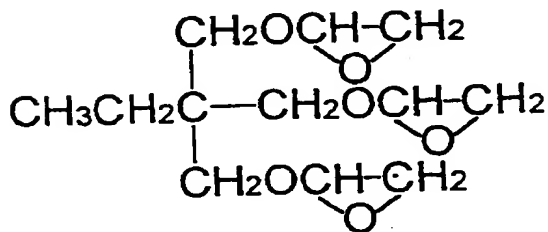
【0045】

(式中、m及びlは、同一又は異なって、1～6の整数である。)

分子内にアミノ基と反応する3つの官能基を有する架橋剤の例を下記に示す。

【0046】

【化6】



【0047】

液媒体が、1重量%以上の塩基性ポリマーを含有することが好ましく、2重量%以上の塩基性ポリマーを含有することが更に好ましい。液媒体が、95重量%以下の塩基性ポリマーを含有することが好ましく、80重量%以下の塩基性ポリマーを含有することが更に好ましく、50重量%以下の塩基性ポリマーを含有することが更になお好ましい。

【0048】

液媒体が、塩基性ポリマーのユニット当たり、0.001モル～0.8モルの架橋剤を含むことが好ましく、0.01～0.5モルの架橋剤を含むことが更に好ましく、0.05モル～0.3モルの架橋剤を含むことが更になお好ましい。架橋剤が多すぎる場合には、塩基性ポリマーに強酸を含浸させることが困難になるからである。一方、架橋剤が少なすぎる場合には、高分子膜の強度を十分に向上することができないからである。

【0049】

次いで、前記液媒体を膜状に成形して、成形膜にする。例えば、平坦な基板上に液媒体をキャストした後に減圧乾燥してもよい。また、ドクターブレード成形法により、基板上に塩基性ポリマーを膜状に成形してもよい。

【0050】

キャストイング及びドクターブレードにおける基板としては、シリコンウエハーなどの半導体であってもよいし、ポリエチレンテレフタレートなどの合成ポリ

マーであってもよいし、ステンレス鋼などの金属であってもよい。基板としてポリエチレンテレフタレートなどのロールを用いれば、連続塗工機を用いて一定幅の成形膜を任意の長さに任意の厚みで作製することができる。この際には前記液媒体は基板にキャストされた後に一定間隔のギャップをくぐり、さらに乾燥炉を通して温風乾燥される。

【0051】

あるいは、平成10年5月8日に出願された、特願平10-125560号、「燃料電池用高分子電解質膜の製造方法及び燃料電池」に記載されている方法で膜状に成形してもよい。即ち、上記液媒体を、内周面が円筒形状を有するシリンダーに注入し、次いで、前記シリンダーを回転させる。ここで、回転の遠心力で液媒体中の溶媒を揮発させるとともに、ほぼ均一な厚さの円筒形状を有する高分子膜が、前記シリンダーの前記内周面に形成される。その後、円筒形状を有する高分子膜を切り開き、膜状の成形膜が得られる。この方法では、塩基性ポリマーが成形膜中で均一なマトリックスを形成することができる。特願平10-125560号の開示は、本明細書に援用される。

【0052】

本発明では、成形膜中の架橋剤を塩基性ポリマーに架橋させる。典型的には、成形膜を加熱することにより、架橋剤を塩基性ポリマーに架橋させる。しかし、熱に限られることなく、光反応などにより架橋剤を塩基性ポリマーに架橋させてもよい。

【0053】

以下、加熱により、架橋剤を反応させることを中心に述べる。上述した成形工程では、膜を加熱することにより、成形膜を乾燥する工程が含まれることが多い。この乾燥時の加熱により、成形膜を形成しつつ、同時に、成形膜中の架橋剤を塩基性ポリマーに架橋させてもよい。乾燥を容易にするために、1気圧以下の減圧下で加熱してもよく、好ましくは0.1気圧以下で加熱してもよく、更に好ましくは0.05気圧以下で加熱してもよい。

【0054】

あるいは、成形膜を乾燥する際の加熱は、架橋剤の反応温度よりも小さい温度

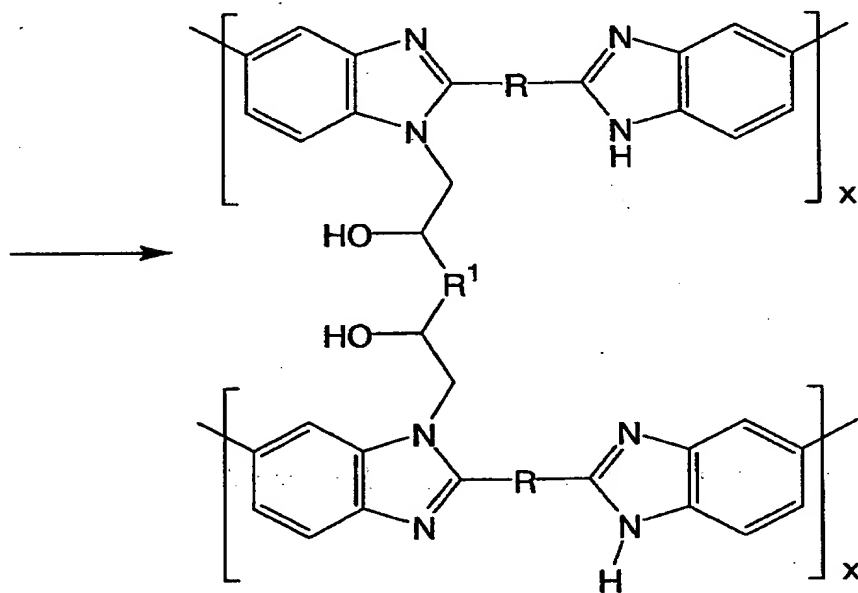
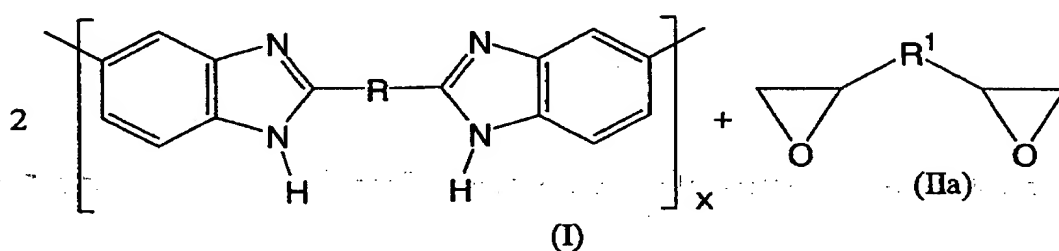
に設定し、次いで、成形膜を別個に加熱し、架橋剤を架橋させてもよい。また、乾燥時の加熱及び／又は架橋時の加熱として、温風を用いてもよい。

【0055】

例えば、式 (IIa) で示されるエポキシ化合物は、式 (I) で示されるポリベンゾイミダゾールと反応して、ポリマー鎖を架橋する。

【0056】

【化7】



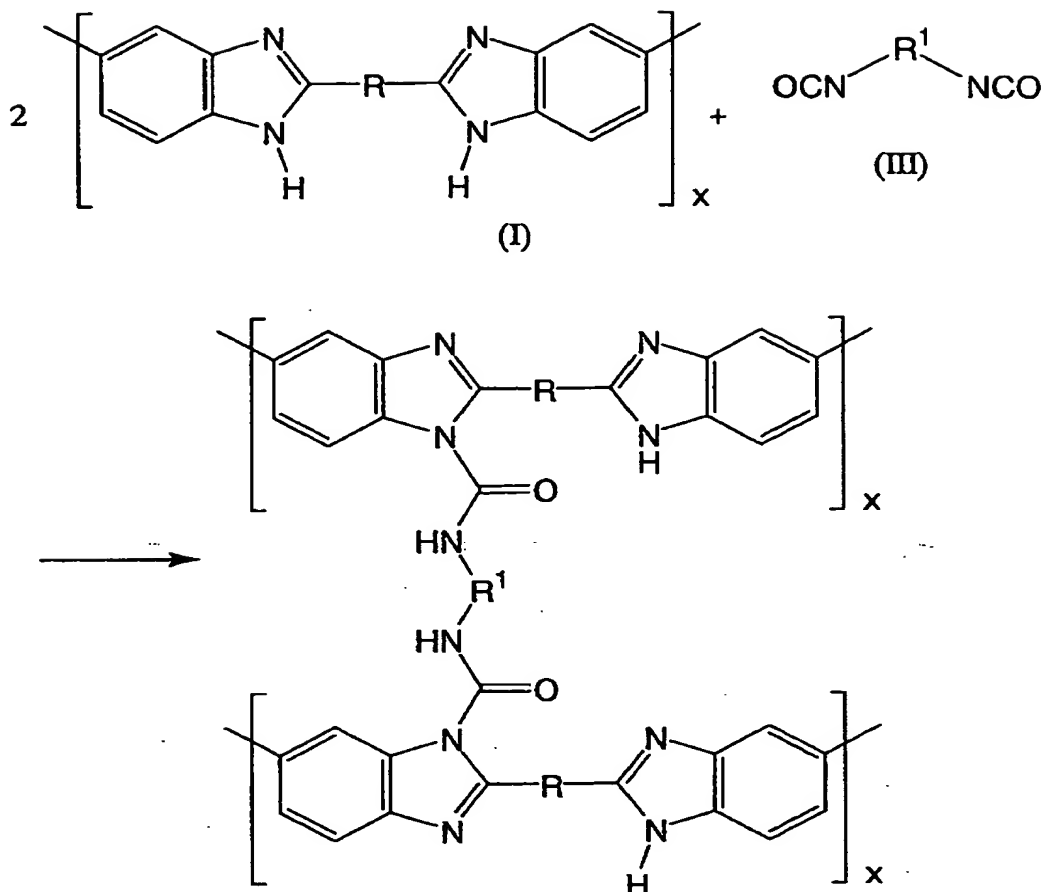
【0057】

(式中、 R^1 は前記の意味を有する。)

同様に、式 (III) で示されるイソシアナート化合物は、式 (I) で示されるポリベンゾイミダゾールと反応して、ポリマー鎖を架橋する。

【0058】

【化 8】



【0059】

(式中、 R^1 は前記の意味を有する。)

なお、上記反応式では、説明の便宜上、別個のポリマー鎖が架橋されているように記載されている。しかし、同一のポリマー鎖が架橋される場合もあり得るし、一つの繰返し単位の内部で架橋される場合もあり得る。

【0060】

本発明では、プロトン伝導性を付与するため、強酸を塩基性ポリマーに含浸させる工程を更に有することが好ましい。液媒体の状態が強酸を含浸させてもよいし、成形後加熱前に強酸を含浸させてもよいし、加熱後に強酸を含浸させてもよい。

【0061】

液媒体の状態が強酸を含浸させるということは、液媒体に強酸を添加するとい

うことである。もっとも、強酸が架橋剤と反応しないことが求められる。成形膜を加熱後に強酸を含浸させることが好ましい。架橋された塩基性ポリマー膜は機械強度が向上しており、その取扱いが容易になるからである。また、架橋剤は既に反応しており、強酸と未反応の架橋剤との反応が極めて限られるからである。

【0062】

架橋された塩基性ポリマー膜を強酸中に浸漬させることにより、強酸を塩基性ポリマー膜中に含浸させることができる。塩基性ポリマーを高濃度の強酸に35℃以上の温度、好ましくは40℃以上の温度にて、更に好ましくは50℃以上の温度にて、5時間以下、好ましくは1時間以下、浸漬させてもよい。浸漬工程を35℃以上で行うことにより、塩基性ポリマーを強酸に浸漬する時間を短縮することが可能になる。浸漬工程の温度が高くなるにつれて、浸漬時間を更に短縮することができる。しかし、塩基性ポリマーの安定性、及び、高温で強酸を取り扱うという安全性に鑑み、浸漬工程は200℃以下で行うことが好ましく、100℃以下で行うことが更に好ましく、80℃以下で行うことが更になお好ましい。

【0063】

強酸としては、プロトン性の強酸が用いられ、例えば、リン酸、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸が好適に用いられる。

本明細書では、リン酸は、亜リン酸 (phosphorous acid, $\text{H}_3\text{P}\text{O}_3$)、オルトリン酸 (orthophosphoric acid, $\text{H}_3\text{P}\text{O}_4$)、ピロリン酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、三リン酸 (triphosphoric acid, $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)、メタリン酸を含む。リン酸、特にオルトリン酸は、80重量%以上の濃度を有することが好ましく、90重量%以上の濃度を有することが更に好ましく、95重量%以上の濃度を有することが更に好ましく、98重量%以上の濃度を有することが特に好ましい。強酸の濃度が増加するにつれて、塩基性ポリマー中により多く強酸分子を含浸させることができるからである。

【0064】

本発明で得られる高分子電解質膜、即ち、塩基性ポリマーと強酸との複合体膜は、プロトン伝導性なので、電池の電解質として好適に用いることができる。も

とも、高分子電解質膜は、電池に限られず、表示素子、エレクトクロミック素子、各種センサーの電解質としても用いることができる。

【0065】

また、本発明の他の側面によれば、高分子電解質膜は、燃料電池用単セルに好適に用いることができる。

図1で、燃料電池の単セル10は、電解質膜12と、電解質膜12を挟む一対の電極20を有する。電極20は、電極反応を行う触媒層14と、この触媒層14に反応ガスを供給するガス拡散層22を有する。

【0066】

図2で、触媒層14は、電解質膜からなるマトリックス15と、このマトリックスに分散している2以上の触媒粒子16とを有する。マトリックス15は、電解質膜12とともに、水素イオン伝導チャンネルを形成する。マトリックス15の材料は、電解質膜12の材料と同一であることが好ましい。ただし、これらの材料は互いに異なってもよい。マトリックス15は、反応ガスが通過することができるように、多孔質であってもよい。触媒粒子16は互いに接触していることが好ましく、これにより、電子伝導チャンネルを形成する。

【0067】

各々の触媒粒子16は、導電性担体17と、導電性担体17の表面に担持された触媒物質18を有する。導電性担体17としては、例えば、炭素からなる粒子が用いられる。触媒物質18としては、白金単体、白金系合金等が用いられる。図2では、触媒物質18は、導電性担体17の表面を被覆している。しかし、触媒物質18は、粒子形状をしていてもよい。

【0068】

ガス拡散層22は、反応ガスが拡散することができるように多孔質である。図2では、ガス拡散層22は、隙間24を形成する2以上の導電性粒子26から構成されている。導電性粒子26としては、例えば、炭素からなる粒子が用いられ、導電性担体17と同じものであってもよい。また、導電性粒子26の代わりに、カーボン繊維等の導電性物質を用いてもよい。

【0069】

本発明の高分子電解質は、電解質膜 12 として用いることができる。また、電解質膜 12、及び、一方又は双方の触媒層 14 を有する単セル前駆体を製造することもできる。更に、かかる前駆体に、ガス拡散層 22 を固定することにより、単セルを製造することができる。

【0070】

【実施例】

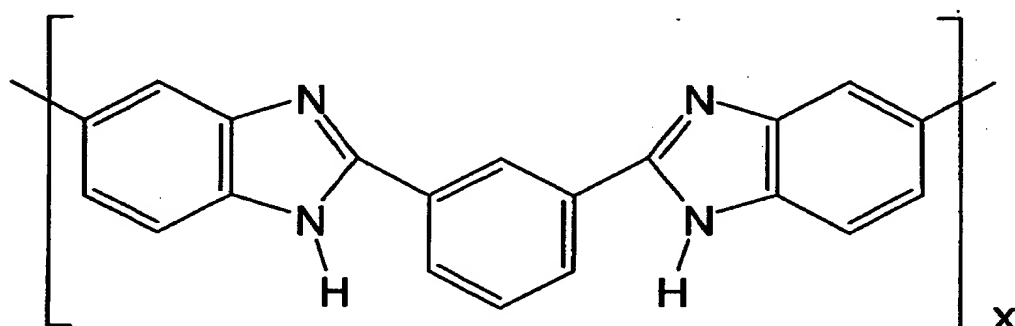
下記の実施例は、本発明の例示であり、本発明を限定するものではない。

実施例 1

下記式に示す構造式を有し、かつ、固有粘度が 1.1 であるポリベンゾイミダゾール（ヘキストセラニーズ社製）を N,N-ジメチルアセトアミドに溶解して濃度 10 重量%の溶液を得た。

【0071】

【化 9】



【0072】

次いで、表 1 に示す量のエチレングリコールジグリシジルエーテル（EGDGE）を架橋剤として溶液に添加し、混合した。こうして得た混合溶液を 6 インチシリコンウエハー上にキャストし、次いで、90℃で 4 時間、減圧（10mmHg）乾燥して製膜中に架橋反応を進行させ、厚さ約 50 マイクロメートルのキャストフィルムを得た。こうして得られたフィルムはいずれも未架橋のポリベンゾイミダゾールと比べても柔軟性は失われていなかった。こうして得られたキャストフィルムの室温における N,N-ジメチルアセトアミドに対する溶解性を確認した。結果を表 1 に示す。

【0073】

【表1】

サンプル	エチレングリコールジグリシジルエーテル添加量 (モル%)	N,N-ジメチルアセトアミドへの溶解性
1	100	不溶、膨潤せず
2	50	不溶、膨潤せず
3	15	不溶、膨潤
4	10	不溶、膨潤
5	5	不溶、良く膨潤
6	0	可溶

【0074】

実施例 2

実施例 1 で得られた架橋ポリベンゾイミダゾール膜 (50 マイクロメートル厚) を 3cm 角に切り出した。フィルムを水で洗って残存する N,N-ジメチルアセトアミドを洗い流した後、減圧乾燥してフィルム重量を秤量した。

【0075】

その後、乾燥したポリベンゾイミダゾールフィルムをサンプル瓶に入れ、濃度 85 重量% のオルトリン酸水溶液 30ml を加え、室温で 72 時間浸漬した。その後、オルトリン酸を含浸したポリベンゾイミダゾールフィルムをリン酸から取り出し、表面の余分なリン酸をろ紙にてよく拭き取った後、秤量し重量増加分を求めた。秤量後ポリベンゾイミダゾールフィルムを 1 l のメスフラスコに入れ純水を秤線まで入れて攪拌し、ポリベンゾイミダゾールフィルムからオルトリン酸を抽出してリン酸水溶液を得た。こうして得たリン酸水溶液を 0.02N 水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、ポリベンゾイミダゾール中に含浸されたオルトリン酸量を決定した。また、オルトリン酸含浸後の重量増加分と含浸されたオルトリン酸重量との差をオルトリン酸含浸ポリベンゾイミダゾールフィルムに吸着した水の量として計算した。この結果を表 2 に示す。

【0076】

【表 2】

サン プル	エチレングリコール ジグリシジルエーテ ル添加量 (モル%)	ポリマー繰り返し単 位あたりの含浸リン 酸分子数	ポリマー繰り返し単 位あたりの吸着水分 子数
1	100	0	---
2	50	0	---
3	15	6.59	9.83
4	10	6.61	11.83
5	5	7.74	13.08

【0077】

この結果から、架橋され、かつ、オルトリン酸を含浸できる高分子膜が得られることがわかる。したがって、このような高分子膜を電解質膜として、燃料電池に用いることができる。

【0078】

なお、架橋剤の添加量が50モル%以上でも、リン酸の温度を50℃まで上げることにより、リン酸を含浸させることは可能であった。しかし、この場合には、含浸に要する時間が7日以上と非常に長くなり、また、含浸後の強度が低下し、フィルムは脆くなった。

実施例 3

化 9 に示す構造式を有し、かつ、固有粘度が1.1であるポリベンゾイミダゾール（ヘキストセラニーズ社製）をN,N-ジメチルアセトアミドに溶解して樹脂濃度10.0重量%の溶液を得た。この溶液に、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルをポリベンゾイミダゾールのユニット当たり10モル%添加し、混合した。

【0079】

この溶液65gを内径141mm、長さ408mmのステンレス製筒状シリンダー内に注入し、90℃、2500rpmで2時間回転して円筒形状のポリベンゾイミダゾール架橋膜を得た。得られたポリベンゾイミダゾール膜の膜厚を任意の6点で測定したところ、その平均膜厚は47マイクロメートルであった。

実施例 4

実施例 3 のポリベンゾイミダゾール架橋膜を室温にて85重量%リン酸に室温で

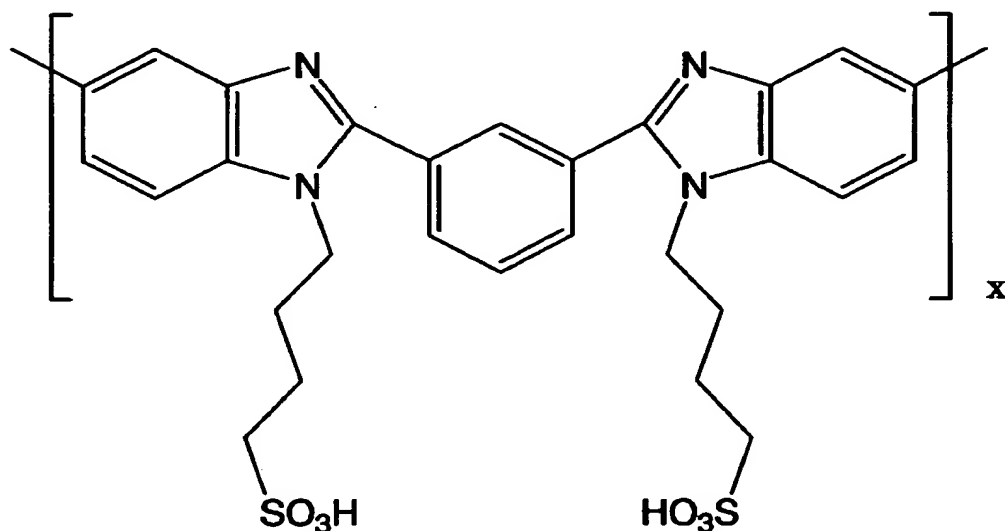
96時間浸漬して高分子電解質膜を得た。この高分子電解質膜を円形に切り出し、次いで市販の高分子電解質型燃料電池用カーボン電極2枚で挟んで、140℃、50kgf (1kgfは約9.8ニュートンに相当する。) /cm²でホットプレスし、燃料電池単セルを得た。この単セルに水素と空気を導入して発電したところ、160℃、1気圧では0.5Vで300mW/cm²、160℃、3気圧では0.5Vで475mW/cm²という出力が得られた。

比較例 1

側鎖としてスルホブチレン基 (—(CH₂)₄—SO₃H) を含むポリベンゾイミダゾールをUS 5,599,639の実施例 1 の手順にしたがって合成した。即ち、下記式で示される繰り返し単位を有するポリベンゾイミダゾールを合成した。

【0080】

【化10】



【0081】

ポリ 2, 2'—(m-フェニレン)—5, 5'—ビベンゾイミダゾールをN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、次いで、水酸化リチウムを溶液に添加した。次いで、溶液を攪拌しながら70℃にて12時間、加熱した。溶液の発泡の終了後、この溶液に、前記ポリビベンゾイミダゾールユニットに対して、9モル量の1,4-ブタンサルトンとN-メチル-2-ピロリドンとの混合物を一滴一滴、滴下漏斗で添加した。次いで、この溶液を攪拌しながら、70℃にて更に12時間、

加熱した。こうして、スルホン化率70.5%のポリ 2, 2' - (m-フェニレン) - N, N' - スルホブチレン - 5, 5' - ビベンゾイミダゾールを得た。

【 0 0 8 2 】

このポリマーをジメチルスルホキシドに溶解し、ポリマー濃度 5 重量%のポリマー溶液を得た。この溶液を6インチシリコンウエハー上にキャストし、次いで、90℃で4時間、減圧 (10mmHg) 乾燥して製膜中に架橋反応を進行させ、キャストフィルムを得た。このキャストフィルムを純水につけるとフィルムは著しく膨潤しフィルム形状を保たず、水から取り出すことはできなかった。

実施例 5

比較例 1 のポリマー溶液 1 5 g にエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.0912 g を加えて攪拌し、混合溶液を得た。この溶液中の未置換のイミダゾール基とエチレングリコールジグリシジルエーテルとのモル比は約 2 : 1 である。こうして得た混合溶液を6インチシリコンウエハー上にキャストし、次いで、90℃で4時間、減圧 (10mmHg) 乾燥して製膜中に架橋反応を進行させ、キャストフィルムを得た。このキャストフィルムを純水につけるとフィルムは膨潤し、フィルム形状を保ったままシリコンウエハから容易に剥離した。含水時の膜厚は約65マイクロメートルであった。

【 0 0 8 3 】

こうして得られたブチルスルホン化ポリベンゾイミダゾール架橋膜の水中でのプロトン伝導度を、複素インピーダンス法を用いて測定したところ、25℃で51mS/cm、57℃で118mS/cmであった。

【 0 0 8 4 】

従って、本発明は、プロトン導電性を持つ塩基性ポリマーにも適用できることが確認された。

【 0 0 8 5 】

【発明の効果】

本発明は、所定の塩基性ポリマーを膜状に成形し、次いで、架橋することにより、塩基性ポリマーの機械強度を向上することができる。また、架橋剤の量を調整することで、塩基性ポリマーが強酸を含浸できる能力を維持することができる

【図面の簡単な説明】

【図 1】 燃料電池の断面説明図である。

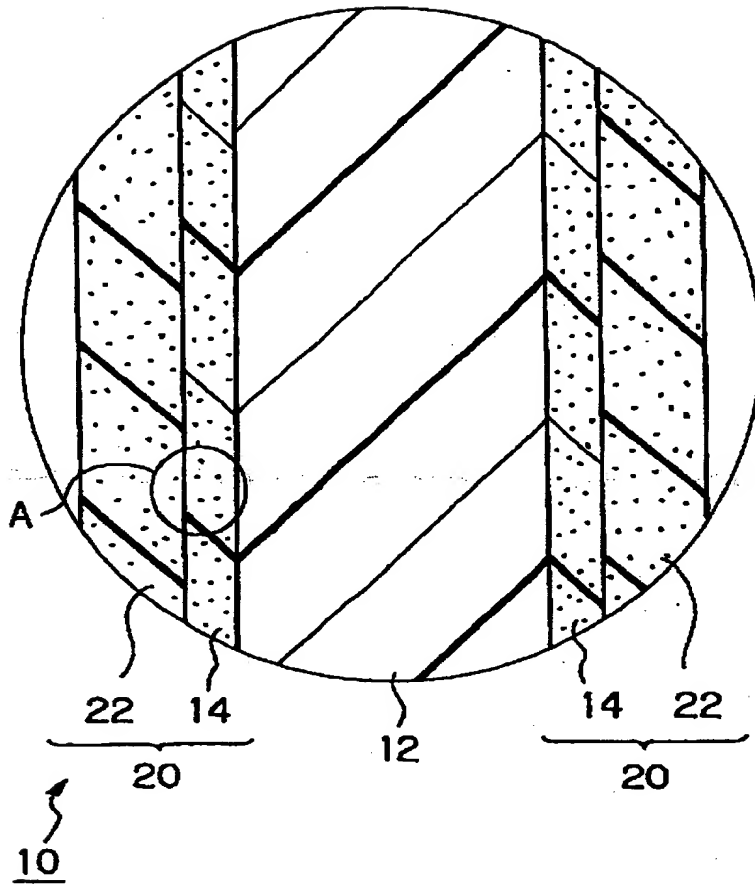
【図 2】 図 1 の A の拡大断面図である。

【符号の説明】

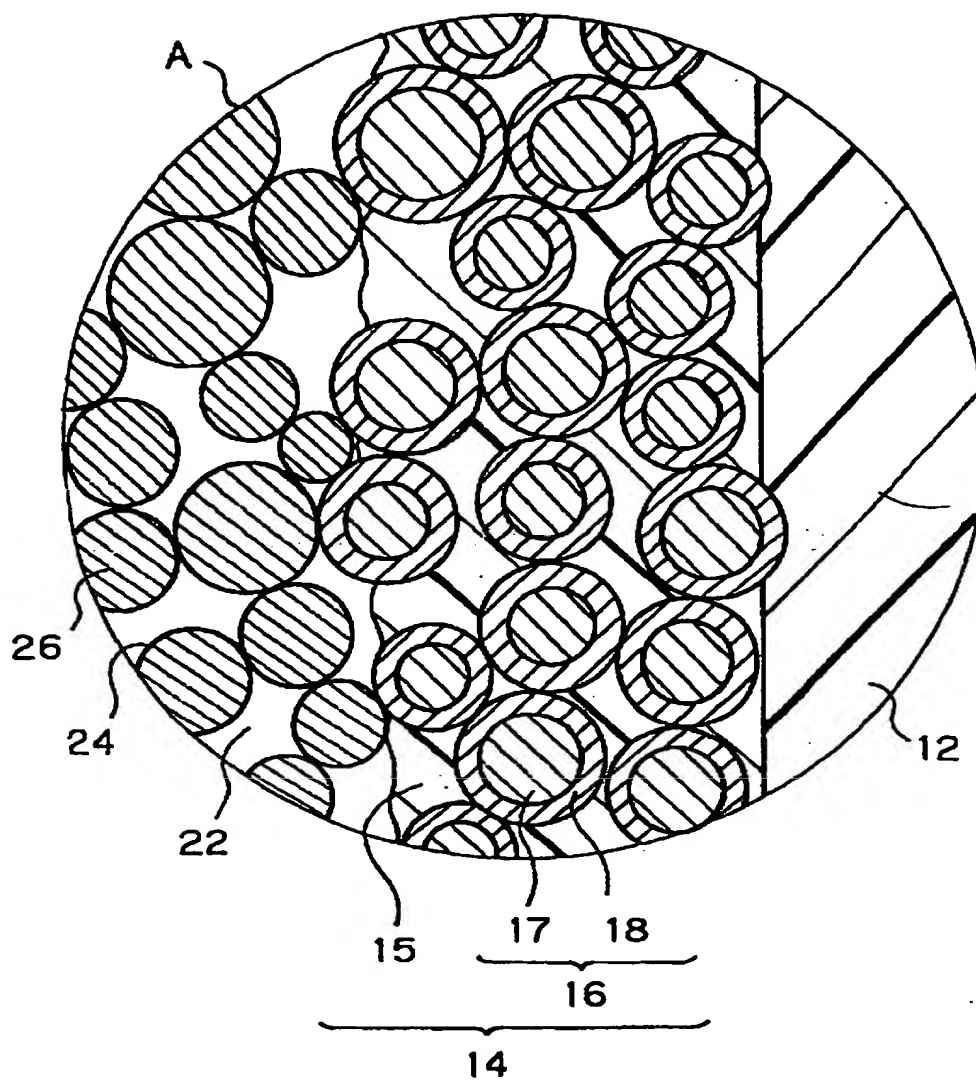
1 0 … 燃料電池、 1 2 … 高分子電解質膜、 1 4 … 触媒層、 1 6 … 触媒粒子、
1 7 … 導電性担体、 1 8 … 触媒物質、 2 0 … 電極、 2 2 … ガス拡散層、 2 4 … 隙
間、 2 6 … 導電性粒子

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子電解質膜の機械強度を向上すること。

【解決手段】 繰り返し単位中にアミノ基を含む塩基性ポリマーと架橋剤と溶媒とを含む液媒体を得る工程と、液媒体を膜状に成形して、成形膜を得る工程と、成形膜中の前記架橋剤を前記塩基性ポリマーに架橋させる工程と、を有する架橋高分子膜の製造方法。前記架橋高分子膜を有する燃料電池。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [599001415]

1. 変更年月日 1998年12月25日

[変更理由] 新規登録

住 所 ドイツ連邦共和国デー65926 フランクフルト・アム・
マイン

氏 名 アヴェンティス・リサーチ・ウント・テクノロジーズ・ゲーエ
ムバーハー・ウント・コー・カーゲー

THIS PAGE BLANK (USPTO)

8
THIS PAGE BLANK (USPTO)